

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-277417

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl.

C08F 2/44  
A61K 7/00  
A61K 7/02  
A61K 7/021  
C08F291/02

(21)Application number : 2002-080600

(71)Applicant : GANTSU KASEI KK

(22)Date of filing : 22.03.2002

(72)Inventor : KOBAYASHI HISAFUMI  
TANAKA SHUNSAKU

### (54) NONSPHERICAL BULK POLYMER FINE PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide nonspherical bulk polymer fine particles giving viscosity characteristics, light-scattering characteristics, and specific surface characteristics to a paint or a cosmetic, when added thereto, especially giving good skin touch with a moisture feeling to the cosmetic.

**SOLUTION:** The nonspherical bulk polymer fine particles are produced by dissolving 1-30 pts.wt. of a low-crystalline elastomer or a liquid rubber in a monomer mixture comprising 40-90 pts.wt. of a hydrophobic polymerizable vinyl monomer and 1-40 pts.wt. of a cross-linkable monomer, then conducting suspension polymerization thereof in an aqueous medium.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-277417

(P2003-277417A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int. CL <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード <sup>8</sup> (参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	N 4 J 0 1 1
7/02		7/02	M 4 J 0 2 6
7/021		7/021	
C 0 8 F 291/02		C 0 8 F 291/02	
		審査請求 未請求 請求項の数 8	O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-80800 (P2002-80800)

(22) 出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(71) 出願人 592230542

ガンツ化成株式会社

大阪市西淀川区大和田1丁目3番30号

(72) 発明者 小林 尚史

兵庫県氷上郡柏原町下小倉960 ガンツ化成株式会社内

(72) 発明者 田中 俊作

兵庫県氷上郡柏原町下小倉960 ガンツ化成株式会社内

(74) 代理人 100071973

弁理士 谷 良隆

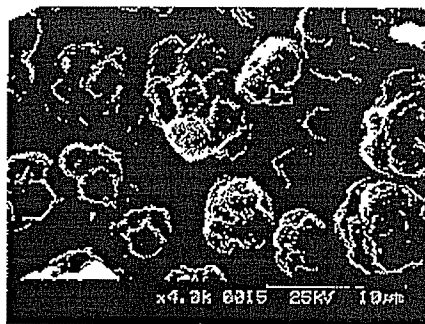
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非球塊状ポリマー微粒子およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】塗料や化粧品に添加して、それらに粘性特性、光散特性や独特の表面特性、特に皮膚に対してしっとり感を伴う良好な感触を与えるポリマー微粒子の提供。

【解決手段】疎水性重合性ビニルモノマー40～90重量部、架橋モノマー1～40重量部からなるモノマー混合物に低結晶性エラストマーもしくは液状ゴム1～30重量部を溶解させ、水性媒体中で濃縮重合させることにより得られる微粒子が前記課題を解決した。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】非球塊状ポリマー微粒子。

【請求項2】粒子径が0.5～300 $\mu\text{m}$ 平均粒子径が2～100 $\mu\text{m}$ 、の範囲にある請求項1記載の非球塊状ポリマー微粒子。

【請求項3】微粒子のアスペクト比が1.10～5.00、真球度が65以下である請求項1または2記載の非球塊状ポリマー微粒子。

【請求項4】粒子の変形率20%における圧縮強度が、0.1～3.0 $\text{kgf}/\text{mm}^2$ の範囲にある請求項1～3のいずれかに記載の非球塊状ポリマー微粒子。

【請求項5】疎水性の重合性ビニルモノマー40～90重量部および架橋性モノマー1～40重量部からなるモノマー混合物に低結晶性エラストマーもしくは液状ゴム1～30重量部を溶解させ、水性媒体中で懸濁重合させる非球塊状ポリマー微粒子の製造法。

【請求項6】重合性ビニルモノマーが（メタ）アクリル酸アルキルエステルである請求項5記載の製造法。

【請求項7】架橋性モノマーがアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートである請求項5記載の製造法。

【請求項8】請求項1～4のいずれかに記載の非球塊状ポリマー微粒子を含有してなる化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非球塊状であるポリマー微粒子およびその製造に関するものである。このポリマー微粒子は、塗料や化粧品に添加して、それらに粘性特性、光散乱特性や独特の表面特性、皮膚に対してしっとり感を伴う感触を付与するのに効果的である。

【0002】

【従来の技術】平均粒子径2～300 $\mu\text{m}$ のポリマー微粒子は、通常液状の重合性ビニルモノマーを水性媒体中、分散安定剤の存在下、ホモミキサー等により強制分散させて液滴化したのち、懸濁重合させることにより製造される。この懸濁重合によるポリマー微粒子の製造においては、液状の重合性ビニルモノマーは、水性媒体中でその表面張力のため通常は球状となり、重合して得られるポリマー微粒子も表面が平滑な球状微粒子となる。婉状ポリマー粒子の製造法としては、重合性ビニルモノマーとして親水性ビニルモノマーを用い、架橋性モノマーを油溶性物質の存在下で懸濁重合させる方法（特開昭61-87734号、特開平2-255704号）が知られているが、不規則な凹凸を有する非球塊状ポリマー微粒子はまだ知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は非球塊状の新規なポリマー微粒子および懸濁重合により非球塊状ポリマー微粒子を製造する方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、以前に、

(2)

特開2003-277417

2

微粒子表面が規則的なシワ状構造を有する新規な球状ポリマー微粒子およびその製造法（特開平11-140139号）を特許出願しているが、今回は疎水性の重合性ビニルモノマーおよび架橋性モノマーの混合物に低結晶性エラストマーもしくは液状ゴムを溶解させ、水性媒体中で懸濁重合させると、前回の表面が規則的なシワ状構造のものとは異なり、表面に丸みを帯びた不規則な凹凸を有する非球塊状ポリマー微粒子が得られること、及びその非球塊状ポリマー微粒子が規則的なシワ状構造のものとは異なる粘性特性、光散乱特性、表面特性を有し、化粧品に混合した場合皮膚に対する独特の感触をあたえることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、（1）非球塊状ポリマー微粒子、

（2）粒子径が0.5～300 $\mu\text{m}$ 平均粒子径が2～100 $\mu\text{m}$ 、の範囲にある前記（1）記載の非球塊状ポリマー微粒子、（3）微粒子のアスペクト比が1.10～5.00、真球度が65以下である前記（1）または（2）記載の非球塊状ポリマー微粒子、（4）粒子の変形率20%における圧縮強度が、0.1～3.0 $\text{kgf}/\text{mm}^2$ の範囲にある前記（1）～（3）のいずれかに記載の非球塊状ポリマー微粒子、（5）疎水性の重合性ビニルモノマー40～90重量部および架橋性モノマー1～40重量部からなるモノマー混合物に低結晶性エラストマーもしくは液状ゴム1～30重量部を溶解させ、水性媒体中で懸濁重合させる非球塊状ポリマー微粒子の製造法、（6）重合性ビニルモノマーが（メタ）アクリル酸アルキルエステルである前記（5）記載の製造法、（7）架橋性モノマーがアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートである前記（5）記載の製造法、（8）前記（1）～（4）のいずれかに記載の非球塊状ポリマー微粒子を含有してなる化粧料、である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における非球塊状ポリマー微粒子における非球塊状とは、微粒子の形状が真球状のものを一定割合以上は含まず、表面に丸みを帯びた不規則な凹凸を有する塊状微粒子を一定割合以上含むものであることを意味する。すなわち、糸状、針状、棒状、婉状、極端な扁平状等ではなく、また角状突起や破砕粒のような鋭角稜線や突起がなく、表面に丸みを帯びた複数の凹凸を有する塊状、例えば米粒や馬鈴薯のような形状であり、その具体例としては図1および図2に示されるような形状のものである。

【0006】平均粒子径の範囲は2～100 $\mu\text{m}$ であり、粒子径が0.5～300 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましく、より好ましくは、平均粒子径の範囲は3～50 $\mu\text{m}$ であり、粒子径が1～100 $\mu\text{m}$ の範囲にあること、さらに好ましくは、平均粒子径の範囲は3～30 $\mu\text{m}$ であり、粒子径が1～70 $\mu\text{m}$ の範囲にあることである。この範囲よりも小さければギシギシとした感触になり好ましくなく、この範囲よりも大きければザラザラと

3

した感触になり好ましくない。本発明の微粒子は、アスペクト比が1.10～5.00の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは1.20～4.00の範囲である。1.10よりも低い場合は転がり効果が大きすぎ、しっとりとした感触が得られず、5.00よりも高い場合はギシギシとした感触になることが多くあまり好ましくはない。

【0007】アスペクト比の測定は、粒子の長径（円相当径）と厚みの割合を下記の式で算出する。

アスペクト比＝円相当径（長径）／厚み（短径）

本発明の微粒子は、真球度が65以下であることが好ましく、さらに好ましくは60以下である。これよりも真球度が高いと、転がり効果が大きすぎ、しっとりとした感触が得られない。

【0008】真球度の測定は、走査型電子顕微鏡にて固体粒子の電子顕微鏡写真を撮り、粒子同士が重なっていないもの100個を無作為に選び出し、粒子の投影像が真円のもの、もしくは投影像の外接円を描かせ、外接円の半径の90%の半円を有する同心円と外接円との間に投影像の輪郭がすべて含まれる形状を有しているものの数をもって粒子の真球度とする。粒子の変形率20%における圧縮強度は、0.1～3.0 kgf/mm<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは0.3～2.8 kgf/mm<sup>2</sup>である。これよりも圧縮強度が低ければ、ネットリとした感触になり好ましくなく、高ければ、十分なしっとり感が出ないため好ましくない。圧縮強度の測定方法は、25℃における粒子の変形率が20%の時の圧縮強度を、例えば、島津製作所社製 MCTM-500 のような微小圧縮強度測定機により測定することにより行う。

【0009】本発明に用いられる疎水性の重合性ビニルモノマーとしては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル系単量体、（メタ）アクリロニトリル等のビニルシアン系単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル単量体等分子中に、例えば水酸基、カルボキシ基、アミノ基、スルホン酸基等の親水性基を有しない疎水性ビニル単量体を使用することができる。

【0010】本発明に用いられる架橋性モノマーとしては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルトルエン等の芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレ

(3)

特開2003-277417

4

ート等のトリ（メタ）アクリレート、テトラ（メタ）アクリレート等重合性不飽和結合を1分子中に2個以上有する化合物が挙げられる。

【0011】本発明で使用されるの低結晶性エラストマーや液状ゴムとしては、例えばポリイソブレン、ポリブテンやポリブタジエン等や、常温で液状である合成ゴム、例えば液状クロロプレンゴム、液状ニトリルゴム、液状フッ素ゴム、液状シリコーンゴム、液状イソブレンゴム等が挙げられる。これらのエラストマーやゴムは一種あるいは二種以上の組み合わせで用いることができる。前記疎水性の重合性ビニルモノマー、架橋性モノマーおよび低結晶性エラストマーもしくは液状ゴムの各使用量は、重量比で通常40～90：1～40：1～30、好ましくは45～80：3～30：3～20である。疎水性の重合性ビニルモノマー、架橋性モノマーおよび低結晶性エラストマーもしくは液状ゴムの使用量が上記の範囲を外れるとその粒子が非球状であるポリマー微粒子得られない。

【0012】また、重合中に起こる液滴内の相分離を促進するため、必要に応じてモノマー混合物に相溶する油溶性溶剤やスチレン系エラストマーが使用できる。スチレン系エラストマーは疎水性の重合性ビニルモノマーおよび架橋性モノマーの混合物に室温または加温下で溶解するものでなければならない。その例としては、スチレンとブタジエン、イソブレン等の共重合体エラストマーをあげることができる。なかでもスチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン、スチレン-（エチレン/ブチレン）-スチレン、スチレン-（エチレン/プロピレン）-スチレン等のブロック共重合エラストマー体が特に好ましい。これらスチレン系エラストマーの分子量は疎水性の重合性ビニルモノマーの混合液に室温もしくは加熱して溶解するものであればとくに制限はないがポリマー濃度25%のトルエン溶液の粘度が1000 mPa・sから、ポリマー濃度15%のトルエン溶液の粘度が500 mPa・sまでのものが好ましい。これらのスチレン系エラストマーは一種あるいは二種以上の組み合わせで用いることができる。

【0013】前記油溶性溶剤としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル等のエステル類；ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；さらにはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；オリーブ油、ラード油、ヤシ油、ヒマシ油等の長鎖アルキル誘導体等をあげることができる。これらの油溶性溶剤はモノマー混合物100重量部に対し5～20重量部程度用いられる。本発明に用いられる前記各モノマーと低結晶性エラストマーもしくは液状ゴムを溶解した溶液を水性媒体中に液滴化した分散液は次の工程で懸濁重合させるが、原料液滴及び生成重合体粒子の分散性向上のため、各種の界面活性剤や高分子保護コロイ

50

5

ド等の分散安定剤の適量を用いられる。

【0014】分散安定剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤、ゼラチン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩等の水溶性高分子、リン酸三カルシウム、炭酸マグネシウム等の難水溶性無機物が用いられる。これらの分散安定剤は単独でもまた二種以上の組み合わせでも用いられる。これらの分散安定剤は、通常の懸濁重合の際に用いられる使用量で安定に重合を行うことができる。

【0015】本発明の懸濁重合に際しては重合開始剤の他、必要によりさらに連鎖移動剤、重合禁止剤等の適量を用いてもよい。重合開始剤としてはこの種の反応に通常用いられるもの、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化化合物系開始剤、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-イソバロニトリル等のアゾ重合開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤は重合性モノマーに溶解させて使用される。連鎖移動剤もこの種の反応に通常用いられるものでよく、例えばモノチオール、ポリチオール、キサントゲンジスルフィド、チウラムジスルフィド、メルカプト酢酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、メルカプト酢酸メトキシブチルエステル、メルカプトプロピオン酸メトキシブチルエステル、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、ターピノレン等が好ましく用いられる。また、重合禁止剤としては、例えば亜硝酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、塩化第二銅等の通常用いられる重合禁止剤の適量を用いられる。

【0016】ポリマー微粒子の平均粒径は親水性の重合性ビニルモノマー、架橋性モノマー、低結晶性エラストマーもしくは液状ゴムおよびスチレン系エラストマー等の混合溶液を分散して、分散安定化した液滴径とほぼ同径のものがその後の重合反応によって得られる。液滴径の大小は分散安定剤の種類と使用量の選択およびホモミキサー等の強制分散機の回転数等により、任意に制御できる。目的の粒径の液滴を調整し、続いて重合させることにより、任意に2~300 $\mu$ mのポリマー微粒子を製造することができる。本発明の重合反応における重合温度は用いる重合開始剤、モノマーや必要に応じて添加される重合禁止剤、連鎖移動剤等の種類によって異なってくるが通常30~100℃であり、好ましくは50~90℃である。懸濁重合後、ポリマー微粒子を濾別し、水洗後乾燥することにより非球塊状ポリマー微粒子からなる乾燥粉末が得られる。

【0017】

【実施例】以下に発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお実施例中「部」は重量部を表す。

実施例1

(4)

特開2003-277417

6

\*メチルメタクリレート75部およびエチレングリコールジメタクリレート5部の混合液に、ポリブテン（日本石油化学（株）製、日石ポリブテンHV300）20部とアゾビスイソバロニトリル0.5部を溶解させたものにポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA205）の10%水溶液25部、1%エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド系ノニオン界面活性剤（日本油脂（株）製、プロノン208）1部およびイオン交換水275部を注入した。得られた混合液をホモミキサー（特殊機工業（株）製）を用いて、7,000rpmで20分間攪拌し、原料分散液を調製した。この原料分散液を攪拌機及び還流冷却器を備えた重合反応容器内に仕込み、窒素気流下攪拌しながら80℃に昇温し、3時間重合させた。得られたポリマー微粒子分散液を脱水、洗浄、乾燥し、篩別することにより平均粒径9 $\mu$ m、真球度40、アスペクト比1.20であり20%変形時の圧縮強度が1.65kqf/mm<sup>2</sup>の米状ポリマー微粒子【図1】85重量部を得た。この粒子を非球塊状ポリマー微粒子Aとする。

20 【0018】実施例2

メチルメタクリレート65部およびエチレングリコールジメタクリレート5部の混合液にポリブテン（日本石油化学（株）製、日石ポリブテンHV300）20部スチレン-イソブレン-スチレン ブロックコポリマー（シェルジャパン（株）製、D-1107CP）10部とアゾビスイソバロニトリル0.5部を溶解させたものを実施例1と同様の操作を行い（ただしホモミキサーの回転数は9,000rpm）、平均粒径が11 $\mu$ m、真球度55、アスペクト比1.40であり20%変形時の圧縮強度が0.97kqf/mm<sup>2</sup>の非球塊状ポリマー微粒子【図2】86重量部を得た。この粒子を非球塊状ポリマー微粒子Bとする。

【0019】比較例1

実施例1において低結晶性エラストマーや液状ゴムの使用量を20部から0部に変更した他は同様の操作を行った。得られた粒子は平均粒径が11 $\mu$ m、真球度92、アスペクト比1.00であり20%変形時の圧縮強度が3.47kqf/mm<sup>2</sup>の球状ポリマーになり、非球塊状ポリマー微粒子を得ることができなかった。（図3）

40 【0020】比較例2

実施例1においてエチレングリコールジメタクリレート5部を添加しない他は同様の操作を行った。平均粒径が9 $\mu$ m、真球度81、アスペクト比1.02であり20%変形時の圧縮強度が3.21kqf/mm<sup>2</sup>の球状ポリマー微粒子【図4】86重量部を得た。この粒子は粒子表面は平滑であり、非球塊状ポリマー微粒子を得ることができなかった。（図4）

【0021】次にこれら非球塊状ポリマー微粒子を使用した配合例を示す。

\*

配合例1 油性コンパクトファンデーション 重量%

(5)

特開2003-277417

7

8

カルナバロウ	4.0
固形パラフィン	4.0
セタノール	4.0
ラノリン	7.0
流動パラフィン	5.0
ベヘニルアルコール	3.0
活性剤	2.0
顔料ペースト	25.0
非球塊状ポリマー微粒子A	35.0
セリサイト	10.0
香料	1.0

以上の配合により油性コンパクトファンデーションを製造した。 \* 【0022】

\*

## 配合例2 クリーム

	重量%
デカメチルソクロペンタシロキサン	61.0
オクタチルメトキシシナメート	2.0
ジメチルポリシロキサン	6.0
ポリメチルシルセスキオキサン粉末	4.0
非球塊状ポリマー微粒子B	6.0
グリセリン	20.0
香料	1.0
精製水	適量

以上の配合によりクリームを製造した。配合例1、配合例2で製造した化粧品は塗布時のべたつきがなく、使用後の肌にもべたつきがなく、しかも今までにない非常にしっとりしたシルキーな感触に得られ、化粧料の原料として非常に有用であることが分かった。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、疎水性の重合性ビニルポリマーと架橋性モノマーの混合物に低結晶性エラストマーや液状ゴムを溶解させ、これを水性媒体中で懸濁重合させることにより、非球塊状ポリマー微粒子を得ることができる。このようにして得られた特異な形状を有する非球塊状ポリマー微粒子は、例えば塗料や化粧品に配合すると層分離を起こさない均一な組成物を与え、その粘性特性、光散乱特性や表面特性を変化、調整するのに

有利に用いることができる。特に、化粧品に配合した化粧品においては、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等にはない、ソフトでシルキーな感触が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は実施例1で得たポリマー微粒子の電子顕微鏡写真である。

【図2】は実施例2で得たポリマー微粒子の電子顕微鏡写真である。

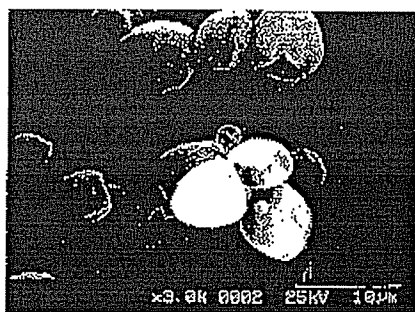
【図3】は比較例1で得たポリマー微粒子の電子顕微鏡写真である。

【図4】は比較例2で得たポリマー微粒子の電子顕微鏡写真である。

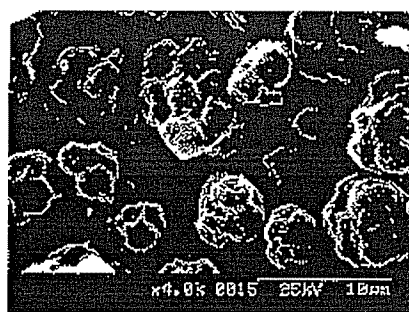
(5)

特開2003-277417

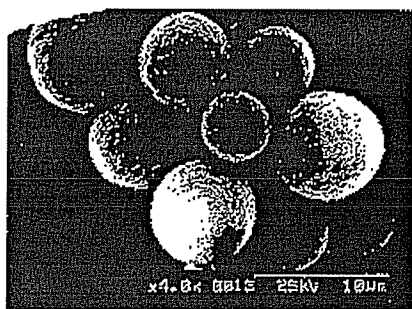
【図1】



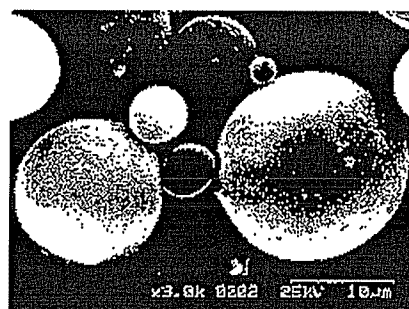
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4C083 AA122 AB432 AC012 AC022  
AC072 AC342 AD152 AD162  
AD172 AD512 BB21 BB24  
CC01 CC02 CC05 CC12 DD30  
DD31 EE06 EE07 EE12 FF01  
4J011 PA54 PA64 PC07  
4J026 AA14 AA49 AA68 AA69 AA71  
AB44 AC10 AC11 AC12 BA05  
BA06 BA09 BA10 BA19 BA20  
BA27 BA28 BA31 BA45 DB03  
DB12 DB13 DB26 FA02 FA03  
FA09